

顺-3-己烯-1-醇的合成*

施立新¹, 林种玉²

(1 泉州师范学院化学系, 福建 泉州 362000; 2 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 己二烯酸经酯化后再在 ZnO/CdO 存在下催化氢化合成顺-3-己烯-1-醇。在 150 °C, 1.21 × 10⁷ Pa 氢压下获得了 50.6% 的收率。

关键词: 己二烯酸; ZnO/CdO; 催化氢化; 叶醇; 合成

中图分类号: O 621.3, O 623.412

文献标识码: A

文章编号: 1005-1511(2001)02-184-02

顺-3-己烯-1-醇(叶醇)为具有新鲜绿叶香味的无色液体, 比重为 0.86(20 °C), b.p. 157 °C/1.01 × 10⁵ Pa。其天然品存在于薄荷油、茶叶等多种天然精油及各种植物的新鲜茎、叶及发酵的红茶中。由于其独特的香味及记忆功能, 在食品工业和化妆品工业中有着很重要的作用^[1]。目前, 国内尚不能实现工业化生产。因此, 开发、研究叶醇的合成, 有其紧迫性和重要的经济意义。本文提出从己二烯酸合成叶醇的新方法, 较乙炔法、THF 法等步骤少, 收率尚可。合成反应如下:



实验部分

1 仪器与试剂 日本岛津 IR-440 型红外光谱仪; 大连自控仪器厂 GD-05 型高压釜。

己二烯酸, CD 公司进口药品, A. R.; 无水乙醇, A. R.; 732 强酸型离子交换树脂, 上海树脂厂; 铈、镉氧化物催化剂, 自制; 高纯氢气, 市售。

2 己二烯酸酯的制备 取己二烯酸 1 mol, 无水乙醇 4 mol 与阳离子树脂(2% 己二烯酸质量)装入烧瓶中, 在带有分水器的回流装置上回流 3.5 h ~ 4.0 h。产品经过滤后减压蒸馏, 收集 88 °C ~ 92 °C/2.67 × 10³ Pa 的馏分, 收率为 90%。折射率为 1.4941(20 °C), b.p. 191 °C ~ 192 °C。

3 叶醇的制备^[4] 取上述产品 150 g (1.07 mol) 装入高压釜中, 加入甲醇 150 mL 和催化剂 25 g^[2,3], 用氮气置换 3 次后充氢气至 8.1 × 10⁶ Pa, 开动搅拌, 逐步升温至 150 °C, 此时压力大约升为 1.21 × 10⁷ Pa, 持续 4 h 后冷却、开釜、过滤, 滤液经减压蒸馏, 收集 48 °C ~ 50 °C/2.67 × 10³ Pa 馏分, 得叶醇 54.2 g, 收率为 50.6%, 折射率: 1.4383(20 °C), b.p. 153 °C ~ 154 °C。IR: ν = 3330(O-H), 3010(C=C-H), 2964(CH₃), 2875(CH₂), 1457(δ_{CH_2}), 1372(δ_{H}), 1048(C-O), 866, 718(χ_{CH_2}), 591(O-H) cm⁻¹。与文献^[5,6]值吻合。

讨论

1 本实验中所用温度计都经校对, b.p. 采用微量测定法测定, 离子交换树脂经离子交换处理。酯化催化剂虽也可用浓硫酸等, 但经长时间加热, 会产生大量聚合物, 比较而言, 阳离子树脂效果较好。

2 氢化催化剂日本^[7]报道采用六羰基铬。本文采用的催化剂系经高速共沉淀法制得, 其中主要成分为铈、镉等。

* 收稿日期: 1999-10-20; 修订日期: 2000-04-18

作者简介: 施立新(1965-), 男, 汉族, 福建省泉州市人, 泉州师范学院化学系教师, 留学回国人员, 主要从事有机金属化学研究。

参考文献

- [1] ZHOU Jing-yao, LU Guo-di, WU Shi-hui Stereoselective Synthesis and Asymmetric Substitution of Ketones[J]. Synthetic Communications, 1991, 21(3): 435- 441.
- [2] Ohloff G., Vail C., Naf E., Pawlar M.. Catalyst for the Reduction of Unsaturated Organic Acids[J]. Helv. Chim. Acta, 1977, 60: 1161- 1165
- [3] Hartung W. H.. Organic Reaction[M]. Vol 7, Wiley. New York, 1953, 262- 268
- [4] Michael Horner Neustadt, Matthias Irgang Mannheim, Axel Nissen. Preparation of Unsaturated Alcohols[P]. US 4 455 442, 1984-06-19.
- [5] Jeanette G. Grasselli Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds[M]. 1973
- [6] 鹤田治树 叶醇的制造方法[P]. JP 昭 55-102531, 1980-08-05
- [7] Furuhata A., Onishi K., Kogami K.. Agric Biol Chem. [J], 1982, 46(7): 1757- 1760

The Synthesis of *cis*-3-Hexen-1-olSHI Li-xin¹, LI N Zhong-yu²

(1. Department of Chemistry of Quanzhou Normal College, Quanzhou, 362000, China;

2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005, China)

Abstract: *cis*-3-Hexen-1-ol was prepared by selective hydrogenation of hexadienic ether, which was obtained through esterification of hexadienic acid and anhydrous alcohol, at 150 °C under hydrogen pressure about 1.21×10^5 Pa in the presence of CdO/ZnO as a catalyst with the yield about 50.6%.

The result of experiment shows the new method is a feasible route for synthesizing *cis*-3-hexen-1-ol

Keywords: hexadienic acid; zinc oxide/cadmium oxide; catalytic hydrogenation; leaf alcohol; synthesis

合 成 化 学

(双月刊)

Chinese Journal of Synthetic Chemistry

(B monthly)

2001 年 第 9 卷 第 2 期 (总第 36 期)

Vol 9 No 2 (April 2001) (Sum No. 36)

主管单位 四川省科学技术协会

Conducted by: Sichuan Province Science

主办单位 四川省化学化工学会

and Technology Association

中国科学院成都有机化学研究所

Sponsored by: Sichuan Chemical and Chemical

编辑出版 《合成化学》编辑部

Engineering Society

成都市人民南路四段 9 号

and Chengdu Institute of Organic

中国科学院成都有机化学研究所

Chemistry, Academia Sinica

邮编: 610041 电话: (028) 5229789

Editor and Publisher: Editorial Office of Chinese

印 刷 郫县蜀都财务印刷厂

Journal of Synthetic Chemistry

主 编 蒋耀忠

P. O. Box 415, Chengdu, Sichuan 610041, China

国内发行 四川省德阳市邮局

E-mail: tqsc@cioc.ac.cn

全国各地邮局订阅

Editor-in-chief: Jiang Yao-Zhong

国外发行 中国国际图书贸易总公司

Foreign Distributor: China International Book

发行代号 Q 4469

Trading Corporation

邮编: 100044, 北京 399 信箱

P. O. Box 399, Beijing 100044, China

定 价: 9.50 元 2001 年 4 月出版 国内邮发代号: 62-196

广告经营许可证: 川工商分临广许第 022 号

